

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 767 524

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

97 10535

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 15/08, C 07 C 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.08.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.02.99 Bulletin 99/08.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CECA SA SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : PLEE DOMINIQUE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : ELF ATOCHEM SA.

⑤④ PROCÉDE AMÉLIORE D'OBTENTION DE PARAXYLENE A PARTIR DE COUPES DE C<sub>8</sub> AROMATIQUES.

⑤⑦ Pour améliorer l'extraction du paraxylène selon les  
procédés de type contre-courant simulé de séparation des  
C<sub>8</sub> aromatiques en phase liquide, on utilise des adsorbants  
zéolitiques à base de faujasites échangées au baryum, de  
manière qu'au moins 90 % de la capacité d'échange catio-  
nique soit occupés par l'ion baryum.

Les faujasites dont il est question ont un rapport Si/Al in-  
férieur à 1,15, de préférence égal à 1; leur teneur effective  
dans les grains d'adsorbant est d'au moins 80 %. On les ob-  
tient en agglomérant une poudre de zéolite avec de 15 à  
20% d'un liant argileux, qu'on peut de surcroît transformer  
pour une large partie en zéolite, qu'on échange ensuite par  
des ions baryum et qu'on active thermiquement, de préfé-  
rence entre 180 et 200°C.

FR 2 767 524 - A1



Le domaine de l'invention est celui des adsorbants zéolitiques pour la séparation des xylènes, en particulier en vue de la production industrielle de paraxylène.

L'industrie réclame du paraxylène de haute pureté, entre autres pour sa transformation en acide téréphtalique destiné à la fabrication du PET.

L'art antérieur a reconnu que les adsorbants constitués de zéolites X ou Y échangées au moyen d'ions tels que le baryum, le potassium ou le strontium, seuls ou en mélange, sont efficaces pour adsorber sélectivement le paraxylène dans un mélange contenant au moins un autre isomère aromatique en C<sub>8</sub>. Les brevets US 3,558,730, 3,558,732, 3,626,020 et 3,663,638 divulguent des adsorbants comprenant des alumino-silicates échangés par du baryum et du potassium qui séparent efficacement le paraxylène d'un mélange d'isomères aromatiques en C<sub>8</sub>. Ces adsorbants sont utilisés dans les procédés de type contre-courant simulé en phase liquide similaires à ceux décrits dans US 2,985,589, qui s'appliquent entre autres aux coupes de C<sub>8</sub> aromatiques issues, par exemple, des procédés de dialkylation du benzène.

Les performances du procédé industriel de séparation du paraxylène dépendent pour une bonne part de l'adsorbant, de sa capacité d'adsorption et de la sélectivité qu'il montre pour le paraxylène dans un milieu constitué d'aromatiques en C<sub>8</sub>, typiquement de paraxylène lui-même (PX), de métaxylène (MX), d'orthoxylène (OX), d'éthylbenzène (EB), ainsi que de l'aptitude des désorbants, tels le toluène et le paradiéthylbenzène à en désorber le paraxylène adsorbé.

On définit la sélectivité Sél(B/A) de l'adsorbant pour un composé (B) par rapport à un composé (A) comme le rapport des concentrations des composés dans la phase adsorbée divisé par le rapport des concentrations des composés dans la phase non adsorbée à l'équilibre.

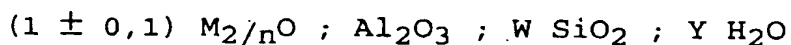
L'équation de la sélectivité est la suivante :

$$\text{Sél(B/A)} = \frac{(B)_z / (A)_z}{(B)_s / (A)_s}$$

où (B)z et (B)s représentent les concentrations de B respectivement dans la zéolite et dans la solution,

où (A)z et (A)s représentent les concentrations de A dans la zéolite et la solution. La méthode d'appréciation de ces grandeurs est exposée plus loin.

Les zéolites qu'on rencontre dans l'art antérieur pour la séparation des xylènes appartiennent au type structural de la faujasite, tout d'abord décrites dans US 2,882,244 et US 3,130,007, qui sont des silico-aluminates cristallisés possédant des cages de taille parfaitement déterminée connectées dans les trois dimensions. Les faujasites répondent à la formule générale



dans laquelle

M représente au moins un cation alcalin ou alcalino-terreux de valence n,

Y est inférieur ou égal à 8 selon la nature de M et le degré d'hydratation du cristal.

W est le facteur qui permet de faire une distinction entre les faujasites riches en silice (faujasites Y) et les faujasites riches en alumine (faujasites X). On convient de situer les faujasites X dans le domaine  $W \leq 3$ , et les faujasites Y dans le domaine  $W > 3$ , ce qu'on interprète plutôt selon le rapport Si/Al de part et d'autre de 1,5. Au sens de la présente invention, on introduit une distinction supplémentaire commode avec les faujasites à faible teneur en silice (qu'on dira LSX, abréviation dans laquelle l'homme du métier lit Low Silica X), pour  $W < 2,3$  ( $Si/Al < 1,15$ ).

L'art antérieur n'a reconnu, comme adsorbant pour la séparation des xylènes, de faujasites échangées au baryum qu'avec des rapports Si/Al entre 1,15 et 2,6. En la matière, l'homme du métier ne semble pas disposer de critère simple et suffisamment fiable pour prévoir leur comportement. Aussi la quête d'adsorbants toujours améliorés procède-t-elle plus ou moins de recherches aléatoires, comme par exemple le résultat qu'expose et revendique US 3,878,127 avec un échange baryum

proprement dit de zéolite X préalablement traitée avec une solution de soude. On s'est proposé ici de fournir des adsorbants offrant des sélectivités paraxylène/métaxylène ou paraxylène/orthoxylène d'au moins 2,5. L'invention atteint ce  
5. résultat, avec quelques avantages qui apparaîtront dans la description.

L'invention consiste en un perfectionnement de procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C<sub>8</sub> aromatiques de type contre-courant simulé en phase liquide, sur  
10 adsorbant comprenant des faujasites X agglomérées et échangées au baryum, par utilisation comme adsorbant d'un corps granulaire zéolitique comprenant au moins 80 % de faujasite de rapport Si/Al de 1 à 1,15, dont les sites échangeables sont occupés au moins à 90% par des ions baryum (le complément étant  
15 assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum). La sélectivité de l'adsorbant est optimale lorsque sa perte au feu est comprise entre 4,4 et 7,7 %.

Les faujasites X agglomérées selon l'invention sont formées à partir de poudre de zéolite de rapport Si/Al inférieur à 1,15. On préfère ici les faujasites de rapport  
20 Si/Al = 1, que l'on prépare selon le mode d'obtention décrit dans le brevet européen EP 0486384 ou le brevet US 5,173,462.

L'agglomération est effectuée selon les méthodes connues de l'art antérieur, qu'on trouvera rappelées dans  
25 l'exposé des exemples. La teneur pratique en liant de l'aggloméré ne dépasse généralement pas en poids 20 % du total de l'adsorbant. On améliore substantiellement l'efficacité de ces adsorbants en retenant comme liant d'agglomération un argile de la famille du kaolin, en pratique la kaolinite ou  
30 l'halloysite, et en soumettant les granulés à zéolitisation.

La zéolitisation du liant est pratiquée par immersion de l'aggloméré dans une liqueur alcaline, soude ou mélange de soude et de potasse dont la concentration est au moins 0,5 M, après que les grains aient été calcinés, cette première  
35 calcination ayant pour premier résultat de durcir le grain, mais aussi d'activer l'argile en la transformant en métakaolin. La zéolitisation se fait de préférence à chaud, un travail à plus haute température améliorant la cinétique du processus et

réduisant les durées d'immersion. On obtient ainsi aisément des zéolitisations d'au moins 50% du liant, c'est-à-dire que l'adsorbant résultant est constitué d'au moins 90 % de zéolite de type faujasite active et d'au plus 10 % de matière inactive pour l'adsorption.

L'échange au baryum est pratiqué de façon tout à fait conventionnelle, par échanges successifs de façon à atteindre un taux d'échange visé minimum de 90%.

L'activation est la dernière étape de l'obtention des adsorbants de l'invention. Elle a pour but de fixer la teneur en eau, plus simplement la perte au feu de l'adsorbant dans des limites optimales. On procède de la façon la plus pratique par activation thermique qu'on exécute préférentiellement entre 180 et 220°C.

Les exemples qui suivent, non limitatifs, feront mieux comprendre l'invention.

#### EXEMPLES

Ces exemples font appel à la mesure ou l'appréciation de certaines grandeurs caractéristiques des adsorbants de l'invention.

Pour apprécier la sélectivité qu'offre l'adsorbant d'un procédé de séparation du paraxylène, on lui applique un test qui permet la mesure de son pouvoir séparateur entre le paraxylène (PX) et ses isomères C 8 aromatiques (MX, OX), mais aussi entre paraxylène et éthylbenzène (EB), ce qui est important parce que certaines coupes peuvent être riches en éthylbenzène et ne pas l'être en autres isomères C<sub>8</sub>, et également entre le paraxylène et le désorbant, parce qu'il est tout aussi important de disposer d'une sélectivité faible PX / désorbant, condition pour que la désorption soit efficace.

Le test consiste à immerger un adsorbant (17 grammes) préalablement activé thermiquement et refroidi à l'abri de l'air, dans 80 g d'un mélange d'aromatiques dissous dans du 2,2,4-triméthylpentane.

La composition exacte du mélange est la suivante :

PX	2 %
MX	2 %
OX	2 %
EB	2 %
Toluène	2 %
2,2,4-triméthylpentane	le reste

On procède à l'autoclave à 150°C, pendant 4 heures, durée suffisante pour assurer l'équilibre d'adsorption. Une partie du liquide est alors prélevée, condensée à -30°C et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Il est alors possible de remonter aux concentrations dans la phase adsorbée et dans la phase non adsorbée et d'exprimer la quantité de paraxylène adsorbée et les sélectivités en paraxylène par rapport aux autres aromatiques et au désorbant. Le 2,2,4-triméthylpentane ne perturbe pas ces résultats, étant très peu adsorbé.

EXEMPLE 1 : préparation d'un adsorbant témoin

On agglomère une zéolite NaX industrielle, de rapport Si/Al = 1,25 et de rapport Na/Al = 1, en mélangeant intimement 850 grammes de poudre de zéolite X, (exprimés en équivalent calciné), 150 grammes de kaolinite des Charentes (exprimés en équivalent calciné) et 6 grammes de carboxyméthylcellulose, (adjuvant de rétention destiné à retenir l'eau lors de l'opération d'extrusion) avec la quantité d'eau adéquate pour l'extrusion. L'extrudé est séché, concassé de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calciné à 550°C sous courant d'azote pendant 2 heures. Sa capacité d'adsorption de toluène, déterminée à 25°C et sous une pression partielle de 0,5, est de 20,2 % ; on l'interprète en volume poreux de  $20,2/0,86 = 28,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ce granulé est échangé au moyen d'une solution de chlorure de baryum 0,5 M/l à 95°C en 4 étapes. A chaque étape, le rapport volume de solution sur poids de solide est de 20 ml/g et l'échange est poursuivi pendant 4 heures à chaque fois. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sel. Il est ensuite activé à

une température de 250°C pendant 2 heures sous courant d'azote. Sa capacité d'adsorption de toluène est de 14,8 %, assimilée à un volume poreux de 0,19 cm<sup>3</sup>/g. On mesure également la perte au feu, grandeur importante car elle donne une estimation de l'eau résiduelle présente sur l'adsorbant : on relève ici une perte au feu de 4,5 %.

L'application du test de sélectivité conduit aux résultats suivants :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,25
PX/MX	2,12
PX/EB	1,77
PX/Tol	1,52

La quantité de paraxylène adsorbé est égale à 0,054 cm<sup>3</sup>/g.

Le taux effectif de zéolite contenue dans cet adsorbant est proche de 85 %.

#### EXEMPLE 2: préparation d'un adsorbant selon l'invention

On agglomère 950 grammes (équivalent calciné) d'une zéolite X de rapport Si/Al = 1,01 obtenue selon le processus décrit dans le brevet européen EP 0486384 ou le brevet US 5,173,462, avec 170 grammes (équivalent calciné) de kaolinite des Charentes, 6 grammes de carboxyméthylcellulose et la quantité d'eau adéquate pour pouvoir extruder correctement la pâte obtenue. Les extrudés sont ensuite séchés puis calcinés à une température de 600°C pendant 2 heures sous courant d'azote sec. On procède alors à un concassage de manière à ramener le diamètre équivalent des particules à 0,7 mm

Les concassés ainsi obtenus sont soumis au traitement d'échange baryum déjà décrit dans l'exemple 1 et activés thermiquement à une température de 220°C. Le produit ainsi obtenu a une perte au feu de 5 % et une capacité d'adsorption de toluène de 13 % (volume microporeux 0,15 cm<sup>3</sup>/g).

L'adsorbant répond au test de sélectivité avec les valeurs suivantes :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,60
PX/MX	2,55
PX/EB	2,80
PX/Tol	2,00

La quantité de paraxylène adsorbé pendant le test est de 0,057 cm<sup>3</sup>/g, soit la même que celle mesurée sur l'adsorbant de l'exemple 1 malgré la différence de volume microporeux. On note aussi une meilleure sélectivité vis à vis de l'éthylbenzène, ce qui peut être intéressant lorsqu'il faut traiter des charges riches en cet isomère. Le chiffre de la sélectivité du paraxylène vis à vis du toluène est tout à fait favorable à une désorption du paraxylène moyennant une consommation raisonnable en désorbant. C'est là un résultat transposable à l'utilisation du diéthylbenzène comme désorbant.

**EXEMPLE 3 : préparation d'un adsorbant selon l'invention**

Comme précédemment, on agglomère 950 grammes d'une zéolite X de rapport Si/Al = 1,01 avec 170 grammes de kaolinite des Charentes, 6 grammes de carboxyméthylcellulose et la quantité d'eau adéquate. On extrude. Les extrudés sont séchés, calcinés à une température de 600°C pendant 2 heures sous courant d'azote sec, puis concassés de manière à ramener leur diamètre équivalent à 0,7 mm.

On immerge maintenant 10 grammes de ces agglomérés dans 17 ml d'une solution de soude à 220 g/l pendant 3 heures à 95°C. On lave successivement quatre fois à l'eau.

Une petite partie du produit est activée à 550°C sous courant d'azote sec et l'on détermine une capacité d'adsorption de toluène de 21,6 %. La teneur en zéolite active est estimée à 95 %, c'est à dire supérieure à sa teneur initiale dans l'adsorbant aggloméré.

Le solide est ensuite échangé au baryum dans les mêmes conditions que celles exposées dans l'exemple 1. On mesure après activation sous azote sec à 220°C pendant 2 heures une



capacité d'adsorption de toluène de 15 % (volume microporeux : 0,175 cm<sup>3</sup>/g) et une perte au feu de 5,2 %.

L'adsorbant ainsi préparé est évalué selon le test de sélectivité. On obtient:

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,64
PX/MX	2,60
PX/EB	2,75
PX/Tol	1,94

La quantité de paraxylène adsorbée pendant le test est égale à 0,066 cm<sup>3</sup>/g. Les sélectivités vis à vis des différents isomères se comparent bien à celle de l'adsorbant de l'exemple 2, ce qui traduit que l'élément actif des deux produit est une zéolite LSX. Le gain substantiel de paraxylène adsorbé est la conséquence de la richesse en LSX du fait de la zéolitisation du liant.

EXEMPLES 4 A 7 : préparation et test d'adsorbants selon l'invention ayant subi diverses calcinations finales

On répète la préparation d'échantillon comme dans l'exemple 3, à la seule différence que l'on a fait varier la température de calcination entre 180° et 300°C : 180°C pour l'exemple 4, 200°C, pour l'exemple 5, 220°C (repris à l'exemple 3), 250°C pour l'exemple 6, 300°C pour l'exemple 7.

Les caractéristiques comparées de ces produits sont portées au tableau ci-dessous.

Exemples	4	5	3	6	7
Calcination°C	180°	200°	220°	250°	300°
Micro-porosité.	0,132	0,17	0,175	0,178	0,185
Paraxylène adsorbé	0,0506	0,065	0,066	0,062	0,051
PX/OX	2,91	4,21	2,64	2,17	1,45
PX/MX	3,06	3,11	2,60	2,01	1,55
PX/EB	2,00	2,37	2,75	2,76	2,34
PX/Tol	2,28	1,55	1,94	1,90	1,19
Perte au feu(%)	7,7	6,6	5,2	4,4	2,4

L'objectif de sélectivité PX/OX et PX/MX d'au moins 2,5 est satisfait pour ces zéolites lorsque la perte eu feu (en gros, la teneur en eau) est de 4,4 à 7,7 %, ce qu'on atteint pratiquement par activation thermique à une température située  
5 entre 180 et 220°C. La calcination à 250°C altère quelque peu ces performances, le produit restant néanmoins intéressant pour traiter des coupes plutôt riches en éthylbenzène.

REVENDEICATIONS

1. Dans un procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C<sub>8</sub> aromatiques de type contre-courant simulé en phase liquide, sur adsorbant comprenant des faujasites X agglomérées et échangées au baryum, le perfectionnement qui consiste à utiliser comme adsorbant un corps granulaire zéolitique comprenant au moins 80 % de faujasite de rapport Si/Al de 1 à 1,15, dont les sites échangeables sont occupés au moins à 90% de leur capacité d'échange par des ions baryum.

2. Procédé pour l'obtention des corps granulaires zéolitiques pour la récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C<sub>8</sub> aromatiques selon un procédé de type contre-courant simulé en phase liquide, caractérisé en ce que l'on agglomère une poudre de faujasite X de rapport Si/Al de 1 à 1,15 avec 15 à 20 % d'un liant argileux, qu'on pratique sur les agglomérés préalablement calcinés, un échange baryum à un taux d'échange d'au moins 90% de la capacité totale d'échange, et qu'on les active de façon à ce que leur perte au feu soit comprise entre 4,4 et 7,7 %.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'activation est une activation thermique exécutée à une température de 180 à 220°C.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liant argileux est une argile de la famille du kaolin, qu'après agglomération et première calcination, et avant échange baryum, les agglomérés sont soumis à une zéolitisation par immersion dans une solution alcaline de soude ou de potasse et de soude au moins 0,5 M.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'argile zéolitisable servant de liant d'agglomération est le kaolin ou l'halloysite.

INSTITUT NATIONAL  
de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 546670  
FR 9710535

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 531 191 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * page 5, ligne 34 - page 6, ligne 7 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 avril 1998		Van Geyt, J
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 03.92 (PMCI3)